Potentialdifferenzen

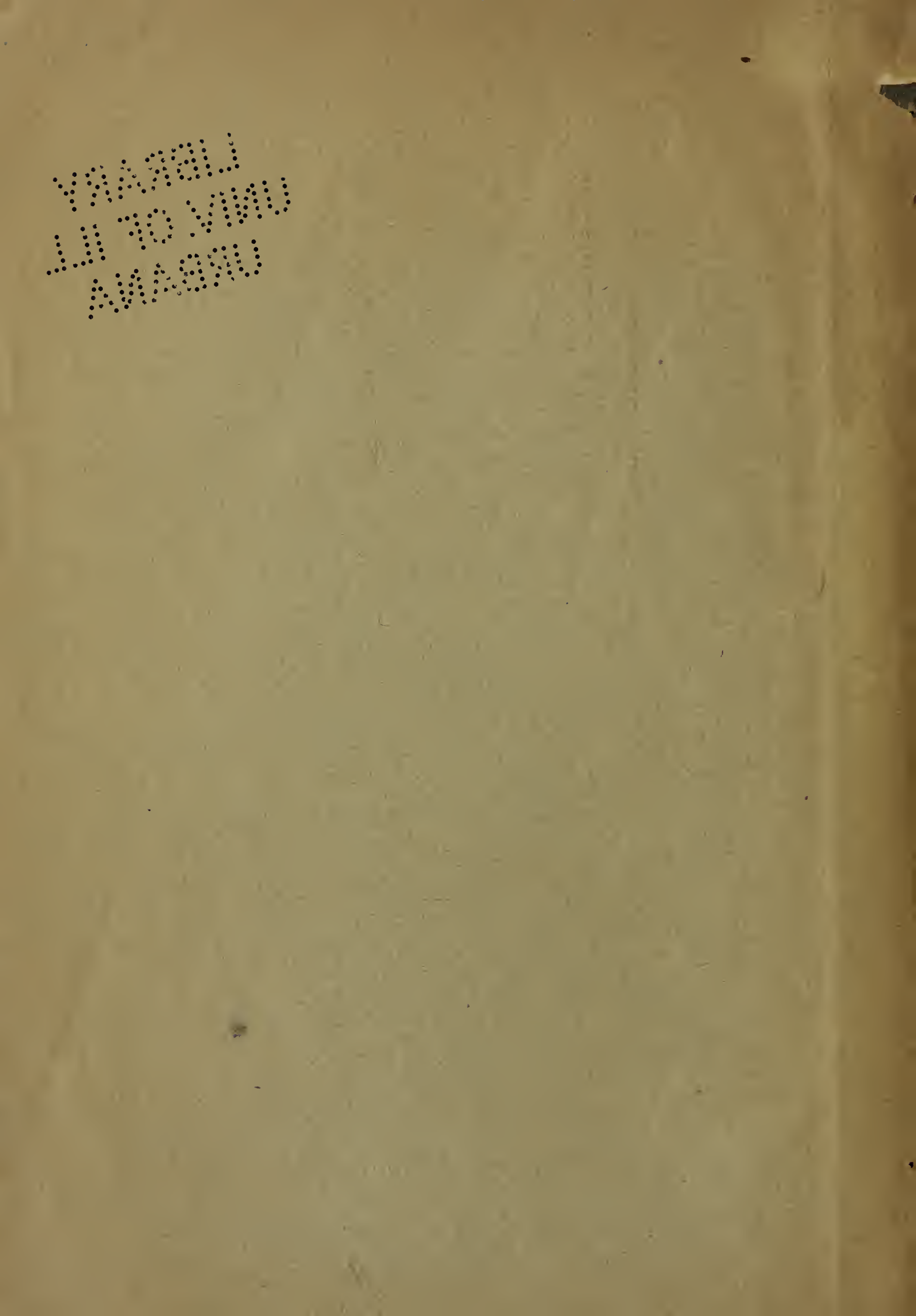
mit

Mangansuperoxydelektroden.

Von

O. F. Tower.

(Separat-Abdruck aus: „Zeitschrift für physikalische Chemie" XXXII. 3.
Leipzig, Wilhelm Engelmann. 1900.)





Potentialdifferenzen mit Mangansuperoxydelektroden[1]).

Von

O. F. Tower.

Vor einigen Jahren prüfte W. A. Smith[2]) bei Gelegenheit der Bearbeitung einer Methode zur Bestimmung der H-Dissociation von sauren Salzen organischer Säuren eine früher von mir[3]) angegebene Methode, welche auf der Anwendung von Mangansuperoxydelektroden zur Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration beruht. Die Ergebnisse von Smith wichen in einigen Punkten von den meinigen ab. Um die Potentialdifferenzen mit diesen Elektroden eingehender zu studieren, habe ich neuerdings einige von meinen früheren Untersuchungen wiederholt und durch weitere Messungen, deren Ergebnisse hier mitgeteilt werden sollen, vervollständigt.

In Betreff der Dicke der Mangansuperoxydschicht, welche für den Gebrauch als Elektroden am geeignetsten ist, stimme ich vollkommen mit Smith überein. Eine Elektrode mit einer dünnen Schicht setzt sich schneller ins Gleichgewicht als eine solche mit einer dickeren Schicht. Ich bin zu besseren Resultaten gekommen, wenn ich an Stelle der Verwendung eines Stromes von $^1/_2$ Ampère während $1^1/_2$ Minuten[4]) einen schwachen Strom während längerer Zeit, etwa 0·1 Ampère während 5—6 Minuten, benutzte. Bei der schnellen Niederschlagung des Mangansuperoxyds werden Elektroden erzielt, deren Potentialdifferenzen häufig in sehr weiten Grenzen schwanken. Auf diesen Umstand führe ich einige der von Smith angegebenen Abweichungen zwischen seinen und den von mir beobachteten absoluten Werten der Potentiale zurück. Elektroden, welche wie oben erwähnt hergestellt sind, ergeben in gleichen Lösungen ganz konstante Potentialdifferenzen. Diese Übereinstimmung konnte leicht innerhalb eines Millivolts gehalten werden

---

[1]) Übersetzt von W. Böttger.

[2]) Diese Zeitschr. 21, 93 (1896).

[3]) Diese Zeitschr. 18, 35 (1895).

[4]) Diese Zeitschr. 21, 94 (1896).

dadurch, dass die Elektroden, wie in meiner früheren Abhandlung angegeben ist, in einer verdünnten Säurelösung in Berührung gehalten wurden.

Smith[1]) erörterte die Anwendung eines Mittelwertes für die Potentialdifferenz gegen $^1/_{20}$ norm. HNO_3 bei meinen Bestimmungen der Potentialdifferenzen von sauren Salzen. Es ist natürlich genauer, die Potentialdifferenz gegen jede Lösung (HNO_3 und saures Salz) mit derselben Elektrode zu bestimmen. Der durch Benutzung eines Mittelwertes begangene Fehler kann jedoch nicht gross sein, wenn die Potentialdifferenzen von verschiedenen Elektroden in der Salpetersäurelösung nicht grössere Unterschiede als $\pm$ 1 Millivolt aufweisen. Infolge eines Versehens bei der Zusammenstellung der Resultate meiner früheren Untersuchung habe ich an Stelle des Mittelwertes von $^1/_{20}$ norm. HNO_3 denjenigen für $^1/_{10}$ norm. HNO_3 benutzt. Diese Ergebnisse sind später richtig gestellt worden[2]) und stimmten dann mit denjenigen von Smith ziemlich gut überein. Alle Messungen mit sauren Salzen, über welche in dieser Abhandlung berichtet wird, sind durch aufeinanderfolgende Bestimmung der Potentialdifferenzen derselben Elektrode gegen $^1/_{20}$ norm. HNO_3 und gegen das saure Salz gewonnen worden.

Ehe jedoch die Beobachtungen der Potentialdifferenzen mit sauren Salzen angestellt wurden, wurde die in der früheren Abhandlung angegebene Formel[3]) durch Messung der Potentialdifferenzen mit Lösungen von Salpetersäure, welcher eine Lösung von Mangannitrat zugesetzt wurde, geprüft. Es wurde hierbei zuerst die Salpetersäure bei konstanter Konzentration des Mangannitrats verdünnt und darauf die Konzentration des letzteren vermindert unter Konstanthaltung der Konzentration der Salpetersäure. Daraus ergiebt sich der Einfluss der Konzentration, resp. der $H^{\cdot}$- und $Mn^{\cdot\cdot}$-Ionen auf die elektromotorische Kraft. Die Messungen wurden gegen eine Normal-Quecksilber-Kalomelelektrode ausgeführt und sind in der Kolumne P in Volts angegeben. Unter „beobachtet" sind die Unterschiede zwischen aufeinanderfolgenden Werten von P in Millivolts aufgeführt. V giebt die Zahl der Liter an, in denen ein Mol gelöst war.

Diese und alle anderen Messungen wurden bei $20^0 \pm 1$ ausgeführt. Die Formel, auf welche oben Bezug genommen ist, hat für 20^0 und mit Zugrundelegung der jetzt für die Konstanten[4]) angenommenen Werte

[1]) Diese Zeitschr. 21, 94 (1896).
[2]) Diese Zeitschr. 21, 90 (1896).
[3]) Diese Zeitschr. 18, 24 (1895): Formel (3).
[4]) Le Blanc, Lehrbuch der Elektrochemie, Seite 124.

Tabelle 1.

$\frac{1}{200}$ Mol $Mn(NO_3)_2$ konstant Theoretischer Wert von π nach der Formel = 35.1		
v HNO_3	P	π beob.
10	1·5413	29·8
20	1·5115	30·9
40	1·4806	29·5
80	1·4511	30·3
160	1·4208	31·0
320	1·3898	29·6
640	1·3602	31·7
1280	1·3285	

Tabelle 2.

$\frac{1}{20}$-norm. HNO_3 konstant Theoretischer Wert von π nach der Formel = 8.8		
v $Mn(NO_3)_2$	P	π beob.
10	1·5042	5·8
20	1·5100	7·5
40	1·5175	7·8
80	1·5253	7·4
160	1·5327	7·0
320	1·5397	7·5
640	1·5472	7·3
1280	1·5542	

die Gestalt:

$$\pi = 0{\cdot}02908 \log \frac{Cm \cdot C_{H'}^{\,4}}{Cm' \cdot C_H^{\,4}}. \tag{1}$$

Die unter „beobachtet“ angegebenen Werte von π in Tabelle 1 sind im Mittel etwa viermal so gross als die entsprechenden in Tabelle 2, woraus hervorgeht, dass die Konzentration der $H^{\cdot}$-Ionen einen viermal so grossen Einfluss auf die elektromotorische Kraft hat als die Konzentration der $Mn^{\cdot\cdot}$-Ionen. Ausserdem ist zu erkennen, dass mit abnehmender Konzentration der $H^{\cdot}$-Ionen die elektromotorische Kraft abnimmt, während die Verminderung der Konzentration der Mn-Ionen den gegensätzlichen Einfluss hat. Diese Ergebnisse entsprechen in jeder Beziehung der Formel. Es muss zugegeben werden, dass die beobachteten Werte von π etwas kleiner als die berechneten sind; eine mögliche Erklärung hierfür soll jedoch bis auf später aufgeschoben werden.

Die folgenden Ergebnisse mit Schwefelsäure zeigen dieselben allgemeinen Thatsachen.

Tabelle 3.

$\frac{1}{200}$ Mol $MnSO_4$ konstant Berechneter Wert von π = 35·1		
v H_2SO_4	P	π beob.
10	1·5688	29·8
20	1·5370	29·7
40	1·5073	29·2
80	1·4781	31·5
160	1·4466	31·3
320	1·4153	31·8
640	1·3835	32·5
1280	1·3510	

Tabelle 4.

$\frac{1}{20}$ Mol H_2SO_4 konstant Berechneter Wert von π = 8·8		
v $MnSO_4$	P	π beob.
10	1·5115	6·2
20	1·5177	6·6
40	1·5243	6·5
80	1·5308	7·7
160	1·5385	6·2
320	1·5447	7·0
640	1·5517	7·6
1280	1·5593	

Zur Bestimmung der Wasserstoffdissociation in Säurelösungen wurde Formel (1) durch Einführung der Dissociationsfaktoren der angewendeten Säuren und durch Weglassung von Cm und Cm', welche gleich gemacht wurden [1]), abgeändert und auf die Form gebracht:

$$\pi = 0{\cdot}02908 \log \frac{m^4 C^4}{m'^4 \cdot C'^4}.$$

Dabei ist eine von den Säuren $^1/_{20}$-norm. HNO_3, deren Dissociation bekannt ist. Die Gleichung kann dann nach log m' aufgelöst werden, was ergiebt:

$$\log m' = 8{\cdot}6785 - 10 - \frac{\pi}{0{\cdot}1163} - \log C'. \tag{3}$$

Zur Prüfung dieser Formel werden die Ergebnisse der Messungen mit Bernstein-, Glutar- und Korksäure angeführt.

Tabelle 5.

Säuren	Volt	π in Volts	100 m	100 m Ostwald	x
Bernsteinsäure	32	0·1670	5·59	4·50	3·75
	64	0·1801	8·63	6·32	3·68
	128	0·1943	13·03	8·80	3·62
	256	0·2085	19·67	12·24	3·58
	512	0·2281	28·33	16·75	3·58
Glutarsäure	32	0·1753	4·75	(3·89)	(3·78)
	64	0·1915	6·89	5·37	3·74
	128	0·2103	9·49	7·48	3·78
	256	0·2281	13·35	10·43	3·79
	512	0·2455	18·92	14·42	3·78
Korksäure	64	0·2242	3·60	4·00	4·10
	128	0·2395	5·33	5·55	4·03
	256	0·2570	7·52	7·78	4·02
	512	0·2733	10·91	10·96	4·00

π stellt den Unterschied zwischen der elektromotorischen Kraft der gegebenen Lösung und derjenigen mit $^1/_{20}$-norm. HNO_3 dar, wobei beide mit derselben Elektrode gegen eine Normal-Kalomelelektrode gemessen wurden. 100 m ist nach Formel (3) und „100 m Ostwald" nach Leitfähigkeitsmessungen von Ostwald [2]) berechnet. Die in diesen beiden Kolumnen angegebenen Zahlen stimmen nicht sehr gut überein, ausgenommen im Falle der Korksäure.

Die Resultate mit Bernsteinsäure weichen nur wenig von denjenigen von Smith [3]) ab. Im Falle der Bernsteinsäure erreichte Smith eine

[1]) Diese Zeitschr. 18, 35 (1895); siehe auch Smith, 21, 98 (1896).
[2]) Diese Zeitschr. 3, 282 (1889). [3]) Diese Zeitschr. 21, 96 (1896).

bemerkenswerte Übereinstimmung zwischen unabhängigen Bestimmungen, welche, wie er angiebt, mit irgend einer anderen Säure [1]) nicht erreicht werden konnte.

Meine Resultate sind die Mittelwerte von vier Versuchsreihen. Die Übereinstimmung zwischen verschiedenen Messungen kann durch den Wert von $\pi = 0{\cdot}1670$ für $v = 32$ gezeigt werden. Die einzelnen Beobachtungen, welche diesen als Mittelwert ergeben haben, sind: 0·1615, 0·1693, 0·1697 und 0·1673.

Die Unterschiede zwischen den sogenannten „konstanten" und „inkonstanten" [2]) Säuren habe ich auch beobachtet [3]), aber nicht so eingehend untersucht wie Smith. Die Messungen, welche ich von solchen Säuren wie Essigsäure angegeben habe, waren durch Ablesung der Potentialdifferenz, welche beim Rühren für einen Augenblick konstant blieb, gewonnen worden. Die auf diese Weise erzielten Beobachtungen konnten nicht so gut untereinander übereinstimmen, noch konnten sie so zuverlässig sein, wie die mit den „konstanten" Säuren erhaltenen Resultate. Bei dieser Untersuchung habe ich die von Smith bei den Messungen der Potentialdifferenzen mit organischen Säuren angegebene Methode befolgt, nämlich das Umrühren wiederholt, bis beim Aufhören das Potential immer wieder zu demselben Wert ansteigt. Es wurden die nachstehenden Säuren gemessen: Ameisen-, Essig-, Wein-, Malon-, Äthylmalon-, Bernstein-, Glutar-, Kork-, Apfel-, Fumar-, Maleïn- und Citrakonsäure. Von allen diesen gehören nur Bernstein-, Glutar- und Korksäure zu der „inkonstanten" Klasse. Citrakon- und Fumarsäure können als an der Grenzlinie zwischen den beiden Klassen stehend angesehen werden, insofern als mit denselben mehr nahezu konstante Resultate erhalten werden können, als mit den zur „inkonstanten" Klasse gehörenden.

Ich führe diese Inkonstanz zum Teil auf die Thatsache zurück, dass alle diese Säuren etwas auf das Mangansuperoxyd der Elektroden einwirken. In jedem Falle fällt das Potential ununterbrochen beim Stehen. Wenn nun etwas Mangansuperoxyd gelöst ist, werden wahrscheinlich einige $Mn^{\cdot\cdot}$-Ionen gebildet. Wie bereits dargelegt worden ist, wird durch Vergrösserung der Konzentration der $Mn^{\cdot\cdot}$-Ionen die elektromotorische Kraft verkleinert. Dies erklärt daher die Erscheinung ganz befriedigend. Es kann jedoch noch andere Ursachen für diese „Inkonstanz" geben. Ich kann Smith kaum Glauben schenken, wenn er angiebt [4]), dass Bern-

[1]) Dieselbe Seite, siehe Fussnote.
[2]) Diese Zeitschr. 21, 97 (1896). [3]) Diese Zeitschr. 18, 31 (1895).
[4]) Diese Zeitschr. 21, 98 (1896).

steinsäure konstante Werte gab, obwohl das Mangansuperoxyd der Elektrode durch dieselbe sichtbar gelöst wurde. Ich habe keine derartige Einwirkung von Bernsteinsäure beobachtet. Es ist mir unverständlich, wie Mangansuperoxyd sich lösen und die elektromotorische Kraft nicht beeinflussen soll. Die Potentialdifferenzen gegen die sauren Salze der oben genannten zweibasischen Säuren wurden auch gemessen, und zwar wurden sowohl die Natrium- wie die Ammoniumsalze dargestellt und untersucht. Sie geben im ganzen Resultate, welche so nahe übereinstimmen, dass kein bestimmter Unterschied in ihrem Verhalten beobachtet werden konnte. Das saure Tartrat, Malat und Malonat gehören zur „inkonstanten" Klasse. Nebenstehend sind die Ergebnisse mit den anderen angegeben.

Es ist zu beobachten, dass in einigen Fällen die nach der Formel berechneten 100 m-Werte erheblich abweichen von den nach der Inversionsmethode gewonnenen Werten, welche in fast allen Fällen höher ausfallen. Smith[1]) stellte einen ähnlichen Unterschied fest, welcher auch in dem Falle meiner früheren korrigierten Werte etwas mehr hervortrat[2]). Dies besagt, dass die ermittelten Werte mit den aus anderen Quellen berechneten besser übereinstimmen würden, wenn der Exponent 4 in der Formel kleiner wäre. Smith[3]) berechnete diesen Exponenten nach dem induktiven Verfahren, indem er x für 4 einsetzte, und gelangte dadurch zur Formel[4]):

$$x = \frac{\pi}{0{\cdot}02908 \cdot \log mc - \log m'c'}. \qquad (4)$$

In der letzten Kolumne der Tabellen 5 und 6 sind die Werte von x angegeben, welche nach dieser Formel aus den Werten für 100 m in der vorhergehenden Kolumne berechnet worden sind.

x ist, wie auch in den Ergebnissen von Smith[4]), gewöhnlich kleiner als 4 und ist anscheinend eine Funktion des Säureradikals (Anions), da die Werte von x für die Säuren und ihre sauren Salze innerhalb der Grenze der Versuchsfehler übereinstimmen. Der grösste Unterschied besteht im Falle der Bernsteinsäure und ihres sauren Salzes. Die Zahlen von Smith stimmen für diese Stoffe besser überein. Der Unterschied würde jedoch grösser sein, wenn nach Smiths Zahlen der Wert von x für die sauren Salze mit Benutzung der neuesten Werte[5]) von 100 m

[1]) Diese Zeitschr. 21, 99 und 102 (1896).

[2]) Diese Zeitschr. 21, 90—92 (1896).

[3]) Smith, l. c. Seite 99.

[4]) Smith, l. c. Tabelle 3, Seite 99.

[5]) Diese Zeitschr. 25, 220 (1898).

Tabelle 6.

Saure Salze von	v	π in Volt	100 m	100 m [1]) Inversion		x Aus Werten von	
				Smith (a)	Smith (b)	Smith (a)	Smith (b)
Bernsteinsäure	32	0·4025	0·053	0·038		3·84	
	64	0·4052	0·100	0·073	0·090	3·84	3·95
	128	0·4075	0·191	0·128	0·159	3·81	3·91
	256	0·4087	0·374	0·222	0·287	3·76	3·85
	512	0·4095	0·736				
				Trevor	Smith (b)	Trevor	Smith (b)
Glutarsäure	32	0·3914	0·066	0·04		3·76	
	64	0·3948	0·123	0·07		3·61	
	128	0·3972	0·234	0·13	0·143	3·63	3·76
	256	0·3985	0·457		0·267		3·74
	512	0·3999	0·889				
Korksäure	32	0·4132	0·043	0·03		3·83	
	64	0·4280	0·064	0·05		3·89	
	128	0·4313	0·119	0·10	0·111	3·92	3·97
	256	0·4340	0·226	0·20	0·215	3·94	3·98
	512	0·4363	0·433		0·419		3·98
Äthylmalon-säure	32	0·3590	0·125	0·07		3·70	
	64	0·3617	0·237	0·13		3·69	
	128	0·3657	0·438	0·21	0·31	3·66	3·82
	256	0·3691	0·817				
	512	0·3724	1·53				
Citraconsäure	32	0·3370	0·193	0·12		3·73	
	64	0·3433	0·340	0·21	0·182	3·73	3·66
	128	0·3486	0·614	0·33	0·306	3·67	3·63
	256	0·3550	1·08	0·59	0·491	3·68	3·60
	512	0·3620	1·89				
Äpfelsäure	32	0·3137	0·306	0·24		3·85	
	64	0·3204	0·536	0·39	0·342	3·81	3·73
	128	0·3282	0·918		0·550		3·71
	256	0·3370	1·54		0·918		3·71
Fumarsäure	32	0·2673	0·767	0·51		3·71	
	64	0·2724	1·39	0·85	0·932	3·67	3·72
	128	0·2771	2·52	1·46	1·52	3·64	3·66
	256	0·2823	4·56	2·56	2·74	3·62	3·66
	512	0·2876	8·20				

anstatt der in seiner Abhandlung über Superoxydelektroden [2]) angegebenen berechnet worden wäre.

Ich habe die H-Dissociation nach der korrigierten Smithschen

[1]) Diese Werte sind den folgenden Quellen entnommen: Smith (a), Diese Zeitschr. **21**, 102 (1889); Smith (b), Diese Zeitschr. **25**, 217 (1898); Trevor, Diese Zeitschr. **10**, 321 (1892).

[2]) Diese Zeitschr. **21**, 101 und 102 (1896), Tabelle 4.

Formel[1]) nicht berechnet, welche durch Substitution des für x erhaltenen Mittelwertes, nämlich 3·56, für den Exponent 4 in Formel (3) erhalten wurde. Dieser Mittelwert ist kleiner als irgend ein Wert, den ich erhalten habe. Das Mittel meiner Werte für x ist ungefähr 3·75, welches, in Formel (3) eingeführt, ergiebt:

$$\pi = 0{\cdot}02908 \frac{\log \cdot (m \cdot c)^{3\cdot75}}{\log (m'c')^{3\cdot75}}. \qquad (5)$$

Eine derartige Formel würde für die annähernde Bestimmung der H-Dissociation organischer Säuren oder ihrer Salze verwertbar sein. Bei Berücksichtigung der Verschiedenheit der x-Werte der verschiedenen Säuren muss ich jedoch in Übereinstimmung mit Smith[2]) sagen, dass die Methode der Bestimmung der Wasserstoffdissociation von Säuren mit Hilfe von Mangansuperoxydelektroden nicht genau ist.

Der bemerkenswerteste Unterschied zwischen den Werten für π in Tabelle 6 und den früher von mir mitgeteilten beruht auf der Thatsache, dass die elektromotorische Kraft mit steigender Verdünnung zunimmt. Meine früheren[3]) Werte von π blieben praktisch konstant oder nahmen mit zunehmender Verdünnung sehr wenig ab. Diese letzteren Ergebnisse sind viel eher mit der Theorie von Noyes[4]) in Übereinstimmung, welche verlangt, dass die absolute Konzentration der $H^{\cdot}$-Ionen des sauren Salzes einer hinreichend schwachen Säure von der Verdünnung unabhängig sei, oder dass die H-Dissociation proportional dem Volum zunehme. Man mag geneigt sein, Abweichungen von diesem Gesetze in der Richtung zu erwarten, dass, wie Trevor[5]) fand, die Werte unter den theoretischen liegen. Meine jetzigen Ergebnisse stehen vollkommen in Einklang mit dieser Theorie, wie dies auch für diejenigen von Smith[6]) der Fall war. Die Abweichungen meiner früheren Resultate von dieser Theorie kann ich nicht befriedigend erklären, da ich wiederholte Messungen mit grosser Sorgfalt ausführte, jedoch immer dasselbe Ergebnis erhielt. Bei Ausführung dieser Messungen habe ich gelegentlich eine Lösung erhalten, welche fast identische Werte mit meinen früheren gab. Dies war jedoch ganz ausnahmsweise, und ich war nicht in der Lage, darüber auf irgend eine Weise Aufklärung zu geben.

---

[1]) Smith, l. c. Seite 101. [2]) Smith, l. c. Seite 103.
[3]) Diese Zeitschr. 21, 90—92 (1896).
[4]) Diese Zeitschr. 11, 495 (1893).
[5]) Diese Zeitschr. 10, 342 (1892).
[6]) Smith, l. c. Seite 103—104.

Messungen, welche mit saurem Natriumsulfat[1]) gemacht wurden, zeigen, dass dasselbe seltsamerweise zu den „inkonstanten“ Säuren gehört. Die Werte des Potentials mit verschiedenen Lösungen schwankten in weiten Grenzen, so dass ich nicht im stande war, irgend zuverlässige Resultate zu erhalten.

Sorgfältige Messungen mit Lösungen der Alkalien[2]) zeigen, dass dieselben sich in ganz ähnlicher Weise wie die „inkonstanten“ Säuren verhalten. Für $^1/_{10}$-norm. $NaOH$ wurden Potentiale zwischen 0·090 und 0·130 Volt erhalten und Unterschiede zwischen den Potentialen zweier aufeinanderfolgender Lösungen (z. B. $V = 10$ bis $V = 20$), welche zwischen 5—18 Millivolt betragen. Dies ist wahrscheinlich auf die Schwierigkeit, die Lösungen vollständig mit Mangansuperoxyd zu sättigen, zurückzuführen. Verschiedene Methoden wurden versucht, um das zu erreichen, aber in keinem Falle mit genügendem Erfolg, so dass konstante Resultate erreicht worden wären.

Die hauptsächliche Ursache für Abweichungen zwischen den gemessenen und den nach der theoretischen Formel berechneten Potentialen sind, wie ich annehme, die bisher vernachlässigten Potentialdifferenzen an den Trennungsflächen der Lösungen. In Tabelle 1 ist, wie beobachtet werden kann, ein Unterschied von 4 oder 5 Millivolt zwischen den gemessenen Werten und dem berechneten Betrage, 35·1. Alle diese Messungen wurden gegen eine Normalelektrode gemacht, so dass aufeinanderfolgende Differenzen eine Kette des Typus $^1/_{10}$-norm. HNO_3 — norm. KCl — $^1/_{20}$-norm. HNO_3 darstellen. Die berechnete elektromotorische Kraft einer solchen Kette ist 0·0311 Volt[3]), was in guter Übereinstimmung steht mit den erhaltenen Werten. Wenn die Potentialdifferenzen von sauren Lösungen direkt gemessen werden (z. B. Ketten des Typus $^1/_{20}$-norm. HNO_3 — $^1/_{40}$-norm. HNO_3), dann werden sehr verschiedene Resultate erhalten, aus dem Grunde, weil die elektromotorische Kraft zwischen den Lösungen beträchtlich ist. Dieselbe wird berechnet nach der Formel[4]):

$$\pi = \frac{u - v}{u + v} . 0{\cdot}0581 \log \frac{C_1}{C_2}, \text{ bei } 20^0. \qquad (6)$$

Die Zahlen in Tabelle 7 sind nach dieser Formel in Verbindung mit Formel 1 berechnet worden. Die Messungen wurden durch direkte

---

[1]) Diese Zeitschr. 18, 40 (1895). [2]) Smith, l. c. Seite 45—47.

[3]) Diese Zeitschr. 20, 201 (1896).

[4]) Smith, l. c. dieselbe Seite. C_1 und C_2 sind die Konzentrationen der Säurelösungen. Die Werte für u und v sind Kohlrausch, Wied. Ann. 1, 385 (1876), entnommen.

Messung der Potentialdifferenz zwischen $^1/_{20}$-norm. HNO_3 und den anderen Konzentrationen erhalten. $^1/_{200}$ Mol $Mn(NO_3)_2$ war in allen Lösungen vorhanden. Darauf ist bei Berechnung der Werte von π zwischen den Lösungen nicht Rücksicht genommen.

Tabelle 7.

$^1/_{20}$-norm. HNO_3 gegen v HNO_3	π beobachtet	π berechnet
40	0·0218	0·0234
80	0·0456	0·0468
160	0·0685	0·0702
320	0·0922	0·0936
640	0·1151	0·1170

Hieraus ist zu ersehen, dass im Falle der Salpetersäure der Unterschied zwischen den beobachteten und den nach Formel (1) berechneten Potentialdifferenzen durch die elektromotorische Kraft zwischen den Lösungen erklärt wird. Ob dies mit den organischen Säuren und ihren sauren Salzen der Fall ist, kann schwieriger bestimmt werden.

Mit einigen der zu den früheren Messungen gebrauchten Säuren und sauren Salzen wurden direkte Beobachtungen des Potentials von Ketten des Typus $^1/_{20}$-norm. HNO_3 — $^1/_{32}$-norm. Bernsteinsäure ausgeführt. Diese Potentialdifferenzen sind in Tabelle 8 angegeben und zum Vergleich dazu die entsprechenden Messungen gegen eine Normalelektrode.

Tabelle 8.

$^1/_{20}$-norm. HNO_3 gegen die folgenden Stoffe gemessen.

v	π		π		π	
	Direkt	Norm.-Elek.	Direkt	Norm.-Elek.	Direkt	Norm.-Elek.
	Bernsteinsäure		Glutarsäure		Korksäure	
32	0·1268	0·1670	0·1343	0·1753		
64	0·1395	0·1801	0·1482	0·1915	0·1675	0·2242
128	0·1535	0·1943	0·1625	0·2103	0·1830	0·2395
	Saures Succinat		Saures Glutarat		Saures Suberat	
32	0·3704	0·4025	0·3683	0·3914	0·3930	0·4132
64	0·3740	0·4052	0·3715	0·3948	0·3938	0·4280
	Saures Citraconat		Saures Fumarat			
32	0·3097	0·3370	0·2450	0·2673		
64	0·3124	0·3433	0·2482	0·2724		

Bei jedem Beispiele sind, wie ersichtlich, die direkten Beobachtungen niedriger als die mit einer Normalelektrode gewonnenen, und für die Säuren ist dieser Unterschied fast konstant. Diese Resultate

sind zum grossen Teil auf die Potentialdifferenzen zwischen den Lösungen zurückzuführen, auf dieselben wie mit Salpetersäure, wie man durch Vergleich der Werte von Tabelle 1 mit denjenigen von Tabelle 7 sehen kann.

Die Potentialdifferenzen zwischen den Lösungen können nicht genau berechnet werden, weil die Wanderungsgeschwindigkeit des Anions dieser zweibasischen Säuren noch nicht bestimmt worden ist.

Diese Zahl ist jedoch für Bernsteinsäure, welche vier Kohlenstoffatome hat, und welche, wie wir wissen, wie eine einbasische Säure dissociiert, wahrscheinlich nahe gleich derjenigen des Anions der Buttersäure, welche auch vier Kohlenstoffatome hat. Ostwald[1]) hat die Wanderungsgeschwindigkeit des Anions dieser Säure zu etwa 30 ermittelt. Zur Ausführung einer annähernden Rechnung ist dieser Wert für v_2 in Plancks Formel[2]) zur Berechnung des Potentials zwischen den Lösungen bei 1 Kette *a* und des Potentials zwischen den Lösungen der Kette *b* benutzt worden. Die Ergebnisse der auf dieser Basis geführten Rechnung sind in Tabelle 9 angegeben.

Tabelle 9.

a. $^1/_{32}$ Mol. Bernsteinsäure — (1.) $^1/_1$-norm. HCl — (2.) $^1/_{20}$-norm. HNO_3.
b. $^1/_{32}$ Mol. Bernsteinsäure. $^1/_{20}$-norm. HNO_3.

		Kette (*a*)	Kette (*b*)
Berechnetes Potential an den Elektroden		0·1782	0·1782
Zwischen Lösungen	1.	0·0036	— 0·0728
	2.	— 0·0091	
Summe		0·1727	0·1054
Gemessenes Potential		0·1670	0·1268

Die Übereinstimmung zwischen berechneten und beobachteten Werten ist nicht sehr weitgehend, indem in dem einen Falle die berechneten Werte zu hoch und in dem anderen zu niedrig sind. Nahe Übereinstimmung war jedoch aus den Gründen nicht zu erwarten, dass die Wanderungsgeschwindigkeit des Anions der Bernsteinsäure zu Grunde gelegt wurde, dass der störende Einfluss der Gegenwart des Mangannitrats auf das Potential zwischen den Lösungen unbekannt ist, und dass sekundäre Vorgänge irgend welcher Art stattgefunden haben können.

---

[1]) Diese Zeitschr. 2, 840 (1888); siehe auch Lehrbuch der allgem. Chemie 2[1], 678.

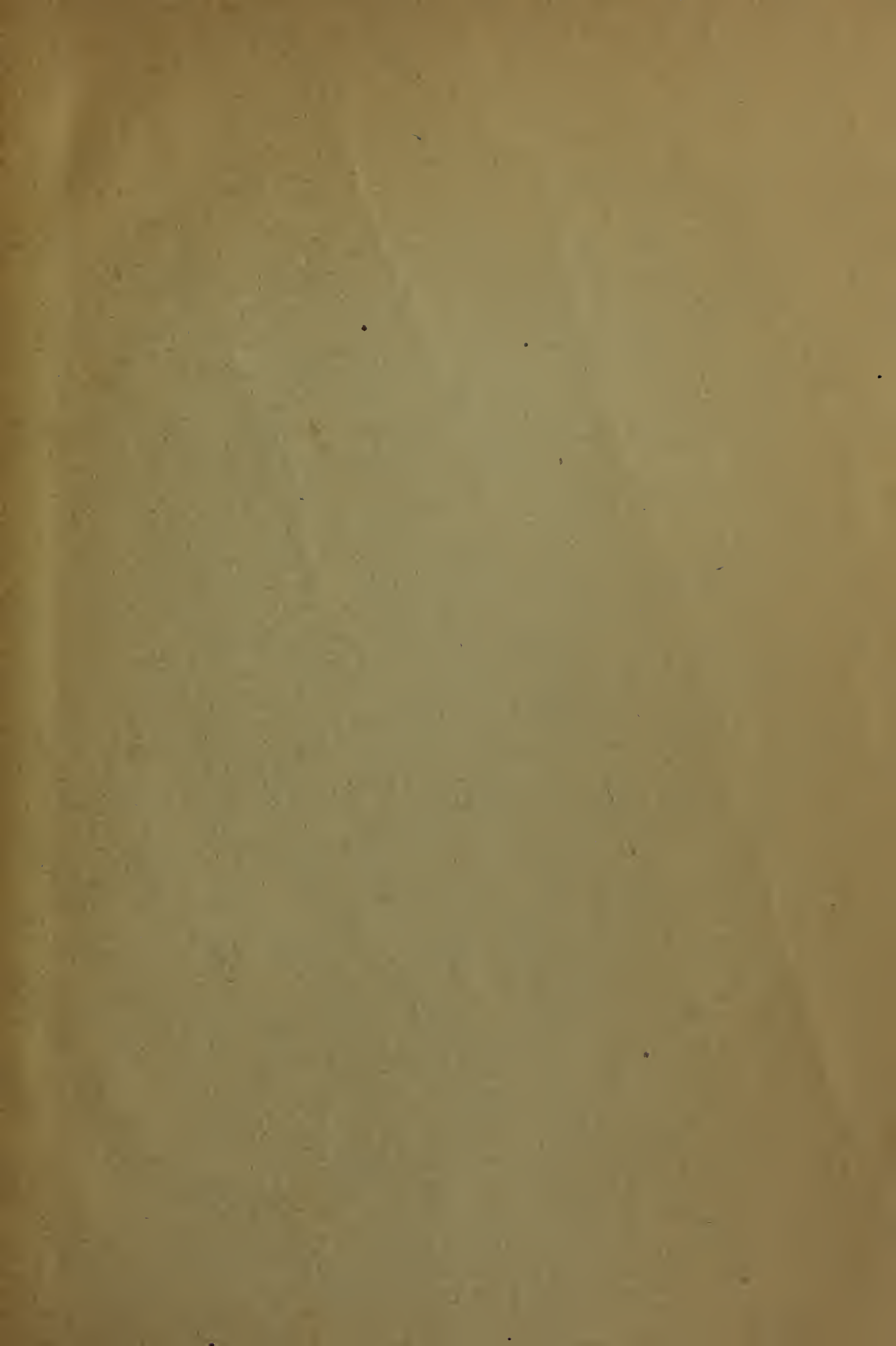
[2]) Wied. Ann. 40, 561 (1890); die Werte sind genau berechnet wie in dieser Zeitschr. 20, 198 (1896).

Mit Bezug auf den ersten Grund kann ich sagen, dass ich den Einfluss der Veränderung des Wertes von v_2 in der Planckschen Formel ermittelt habe. Wird $v_2 = 25$ für 30 angenommen, so wird dies einen Unterschied von — 3·0 Millivolt im berechneten Potential der Kette b und von nicht mehr als — 0·1 Millivolt in dem der Kette a bedingen. Es ist daher unwahrscheinlich, dass irgendwelche Veränderung im Werte von v_2 die Resultate in der Weise beeinflussen wird, dass die Übereinstimmung zwischen den berechneten und den beobachteten Werten viel grösser wird.

Ich habe die Potentiale zwischen den Lösungen zum Vergleich mit den anderen Resultaten der Tabelle 8 nicht berechnet, denn sie würden verhältnismässig denjenigen mit Bernsteinsäure sehr ähnlich sein und könnten nichts Neues ergeben. Die mitgeteilten Ergebnisse sind hinreichend, um zu zeigen, dass die Potentialdifferenzen an den Berührungsflächen der Lösungen klein sind, wenn Messungen gegen eine Normalelektrode gemacht werden. Anscheinend sind dieselben im Falle der organischen Säuren und ihrer sauren Salze so klein, um die Abweichungen der nach Formel (2) berechneten Potentiale an den Elektroden von den beobachteten nur zum Teil erklären zu können. Ebensowenig wird das Potential zwischen den Lösungen dazu beitragen, den Grund aufzuklären für die nahe Übereinstimmung im Falle der Korksäure zwischen dem „beobachteten“ und dem „nach der Leitfähigkeit bestimmten“ Werte für 100 m, während bei den homologen Säuren, Bernstein- und Glutarsäure der Unterschied zwischen diesen Werten bedeutend ist. Diese scheinbare Anomalie mit der Korksäure ist nicht zu erklären, wenn nicht durch die Annahme, dass dieselbe eine Verunreinigung enthielt, jedoch keine, welche durch die gebräuchlichen Proben beobachtet werden konnte. Die sämtlichen organischen Säuren waren Präparate von Merck.

Adelbert College, Cleveland, Ohio, U. S. A.
Oktober 1899.






3 0112 072672980